

走査型プローブ顕微鏡を用いた燃料電池電極反応の局所測定手法の開発

環境システム学専攻 47-146683 橋北 直人 (指導教員 大友 順一郎 准教授)

Keywords: scanning probe microscopy, SOFC, oxygen reduction reaction

1. 緒言 燃料電池は発電効率が高くクリーンな発電システムである。なかでも、700~1000°Cの高温領域で作動する固体酸化物形燃料電池(SOFC)は非常に高い発電効率を示し、家庭用分散電源や水素ステーション等の幅広い分野で活用されている。

SOFCの空気極と電解質、反応ガスが同時に接触する三相界面(Triple Phase Boundary: TPB)における酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction: ORR)は、その効率を決定づける重要な因子である。ORRは図1に示すような構成材料の数百nmの二次粒子と同等のスケールで生じ、このTPBがSOFCにおける速度論の最小単位となる。この反応場を調べることでTPB長さ当たりの反応速度や電荷移動抵抗が定量化されるだけでなく、TPB付近の各酸素種(原子、イオン、酸素空孔)の存在形態等が明らかになる。これらの局所物性は微小領域における現象の解明やより高性能な電池を作製するための基礎的なデータとなる。そのため、TPBにおけるORRの反応機構や劣化現象の詳細な解析が必要であるが、そのような一粒子レベルの極微小領域で起こる現象を電気化学的に評価した例は未だ無く、局所測定手法の新規構築が望まれる。

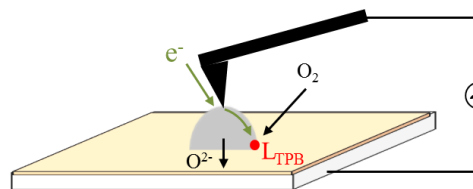


図1 SPMを用いた一粒子の直接計測の概念図

そこで、本研究では走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscopy: SPM)に着目した。SPMは先端径約100nmの探針の表面操作により、表面形状をはじめとする局所物性を測定する顕微鏡である。SOFC研究にSPMを用いることにより、様々な材料の組み合わせによる局所反応を迅速に測定できる。これを応用し、SPMによりSOFCの一粒子の直接計測におけるTPBや電極表面における反応の現象を解明できれば、セル構造を物性情報の段階から組み上げられるなど、性能向上に向けた設計に対して寄与できる。

SPMを使用したSOFCの界面反応を対象とした研究は現在国内外を含めて1例しか存在しない。その測定対象も最小20μm程度にとどまるため、界面の規定が不完全であり、局所情報の抽出も行われていない^[1]。これより、電極のサイズを制御しTPBを明確に規定した試料による電気化学測定を行うことで、ORRについての知見を得ると同時にSPMを用いた局所測定の新規手法の構築を試みた。

2. 研究目的 本研究では形状を規定した一粒子の局所電気化学測定の方法論の構築を行うことを目的とした。ここでは、装置の設計、局所測定用セルの設計と作製、測定法の議論の3つについて検討を行った。

3. 研究方針

3.1 SPM装置の設計 空気極/電解質界面における酸素還元反応が進行する状況を作り出すため、測定温度と雰囲気制御が可能な条件を見出す。この他に、試料の高さや試料台の伸縮、探針落下地点等の電極の空間的な位置や酸素分圧、電位・電流の電気化学的指標の制御を行う。

3.2 局所測定用セルの設計と作製 界面長や表面積が規定された粒子状の電極を有する局所測定用セルの作製を行う。バルク測定により電解質の抵抗成分を定量化した後、セルを

基板、電解質、電極の3種類の構成部材に分けて最適条件を探索する。

3.3 局所測定方法の議論 作製したセルを使用し実際の交流の局所電気化学測定を行う。

4. 実験方法

4.1 SPM 装置の作動条件の検討 室温・大気用 AFM 装置と高温・雰囲気制御用 AFM 装置の2種類の SPM 装置の制御を行った。探針には、Si 製で表面の Rh 被覆により導電性を有し、先端径 100 nm の形状のものを用いた。外部電源の装置抵抗よりセル抵抗の上限を確認した。また、温度と雰囲気制御の為、装置の改良として室温・大気用 AFM 装置には加熱装置を作製し、高温・雰囲気制御用 AFM 装置は真空ポンプをリークさせ圧力の調整を行った。

4.2 局所測定用セル作製・電気化学測定 はじめに、検出可能な抵抗値の範囲を装置条件等により求めた。AFM 装置で得られる温度条件の室温及び 300°C における電解質の挙動を調べるため、電解質ペレット両面に Pt を塗布したバルク試料を用いて交流インピーダンス測定を行った。得られた結果をもとに等価回路によるモデル作成を行った。回路は実験より、電解質抵抗、電極反応抵抗の2つの RC 回路が直列となり、それらが装置抵抗と並列になっているとした。回路では、円弧のひずみを示す CPE(Constant Phase Element)や電極反応の Butler-Volmer の関係も考慮した。

次に、セル構造を導電性基板、電解質薄膜、電極の3つの構成部材に分け、各々に関して最適条件を検討した。詳しい条件等は表 1 に述べる。導電性基板には単結晶 Si ウエハの両面に Pt、Au、Ag の金属薄膜を作製し、熱処理後の基板の導電性、平滑性を観測した。また、室温での高いバルク導電性を有する空気極 LSCF(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ})のペレットを基板として用いた。電解質は YSZ((Y₂O₃)_{0.05}(ZrO₂)_{0.9})、GDC(Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ})、LSGM(La_{0.6}Sr_{0.4}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ})の酸化物薄膜を基板上に成膜した。電極には 300°C における酸素活性が報告されている Ag を用いて金属粒子を作製した。各構成部材の最適構造を把握した上で、外挿やバルク測定の結果から局所測定における抵抗成分が測定可能なセルを設計した。その後装置設計を行った2種類の AFM により、作製したセルを用いて実際の局所での電気化学測定を行うことで新規測定手法の構築とバルクや文献値との整合性を確認した。

金属薄膜は真空蒸着器とイオンコーターを用いて作製し、金属酸化物薄膜は RF マグネトロンスパッタリングにより成膜した。ペレット焼結体は錠剤成型器にて加圧成型を行った。それぞれアニール処理や焼結化のため箱型電気炉で加熱した。電気化学測定では先述のペレットを用いた管状炉の一室における測定と SPM の局所測定を行い、後者では電流像トンネル分光(CITS)測定による電圧を瞬時に印加した際の電流像の取得と交流インピーダンス測定及びサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を実施した。交流インピーダンス測定の条件は振幅 0.35 V、周波数 10⁵~10⁻¹ Hz、分極-0.5~1 V とした。CITS 測定は装置備え付けの I/V アンプを使用し、その他の電気化学測定はポテンショスタット (PGSTAT128N, Metrohm Autolab 製) を用いた。試料のキャラクタリゼーションには X 線回折測定(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)を使用した。

5. 実験結果と考察

5.1 SPM 装置の作動条件の検討 予備実験により装置抵抗が 1 TΩ であり、測定可能な試料抵抗はそれ以下であることがわかった。また Z 軸方向の変位の制限が 1.5 μm であることを確認した。①室温・待機用 AFM 装置に対する加熱装置の導入では、ヒーター用の交流電圧が熱対流を発生させ、探針の上下振動を起こした。また、瞬間的な高電圧によりヒーターにも微小な交流電流が生じ、測定を阻害した。したがって直流制御のヒーターを用いる必要があることが示唆される。また、②高温・雰囲気制御用 AFM 装置では試料の熱膨張や熱対流の発生を制御しつつ測定条件について検討した所、最高温度 300°C、酸素分圧 2.4×10⁻²

atm が電気化学測定を行う上限であることを得た。

5.2 局所測定用セルの設計と作製 装置抵抗の値を実験により $5 \times 10^{11} \Omega$ と算出し、電気化学測定が可能な抵抗値 R をその値未満の $R < 5 \times 10^{11} \Omega$ と設定した。次に、電解質の導電率を求めた。室温測定に用いる電解質は、導電率グラフの外挿により $1.4 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ の最も高い導電率を示す GDC を選択した。また、 300°C における一室測定では GDC、LSGM において電極反応抵抗を観測した。測定結果に対し作成した等価回路モデルを適用することで各抵抗成分の値を求め、以後のセル設計の指標とした。

次に、局所測定用セルの基板、電解質、電極の各構成部材における作製方法の検討とその結果を表 1 に示す。セル作製が可能な条件を特定した。これより、装置条件や抵抗値の検出制約、各電解質の抵抗成分、セル作製条件等を全て制御対象に組み込むことで、局所測定において抵抗成分の抽出が可能なセルを精密に設計した。図 2 に作製したセルの概略図と表面 SEM 像を示す。また表 2 にセルの規格を示す。

表 1 各構成部材における作製条件の詳細と結果

構造	形態	使用材料	処理条件	結果 (最適条件)
導電性基板	Si/金属薄膜	Pt, Au, Ag	膜厚 40~200 nm, 熱処理 $300\sim 1100^\circ\text{C}$, 1~5 h	120 nm, 700°C , 1~5 h が最適
	ペレット	LSCF	焼結 1350°C , 3 h, 表面研磨	平滑性、導電性担保
電解質	薄膜	YSZ, GDC, LSGM	Si, Si/Pt 上に 50~500 nm 薄膜作製	Si 上は全材料、Si/Pt 上は LSGM のみ成膜可能
電極	金属粒子	Ag	膜厚 40~80 nm, 熱処理 $500\sim 800^\circ\text{C}$, 1~3 h	$700\sim 800^\circ\text{C}$, 1 h で $0.5\sim 2.0 \mu\text{m}$ の粒子生成
	酸化物粒子	LSCF, LSM	30 min 超音波分散後滴下	粉末の散逸、凝集により作製不可

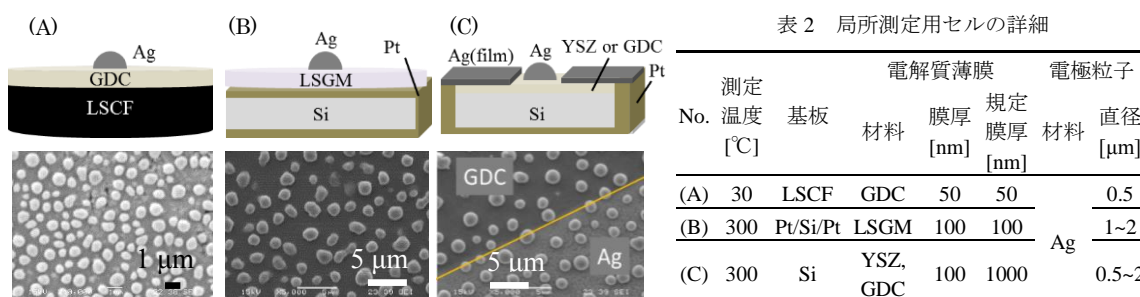


表 2 局所測定用セルの詳細

測定 No.	温度 [°C]	基板	電解質薄膜		電極粒子	
			材料	膜厚 [nm]	規定膜厚 [nm]	材料 直径 [μm]
(A)	30	LSCF	GDC	50	50	0.5
(B)	300	Pt/Si/Pt	LSGM	100	100	1~2
(C)	300	Si	YSZ, GDC	100	1000	Ag 0.5~2

図 2 作製セルの概要図と表面 SEM 像 (A) LSCF ペレット/GDC 薄膜/Ag 粒子 (B) Pt/Si/Pt ウエハー/Pt/LSGM 薄膜/Ag 粒子 (C) Si ウエハー/Pt/YSZ(GDC)薄膜/Ag 粒子/Ag 薄膜

特徴として、(A)は室温・大気用 AFM 測定用のセルであり、GDC 膜厚の低減により電解質抵抗の取得を試みた。(B)、(C)は高温・雰囲気制御用 AFM 装置用のセルである。昇温時の安定性を有し、LSCF ペレットより平滑性の優れる Pt/Si/Pt 基板を用いて、探針振動の影響を極力抑えた。(C)では電極作製後に TEM グリッドを用いて粒子周りに Ag を 40 nm 成膜することで、横方向のみなし膜厚による測定を可能にした。

5.2 局所測定の実施 作製したセルを用いて局所電気化学測定を試みた。図 3 に室温・大気用 AFM による(A)の試料の測定結果を示す。(a)は試料の形状像であり、(b)は同電極の CITS 測定による電流像である。幾何面積 $0.26 \mu\text{m}^2$ の Ag 粒子を特定し、一粒子の電流値の分布を観測した。次に、Ag 粒子の中心に探針を落とし、電気化学測定を行った。図 4(a)は交流インピーダンス測定結果であり、GDC のバルク抵抗の取得が示唆されるが、導電率を算出すると $1.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ となり、外挿の値と比較して約 70 倍の大きさとなった。この理由として、極薄の薄膜によりリーク電流が流れたことや探針直下の電解質内で電流が広がり、実効電

極面積が拡大した可能性がある。同試料において (b) の CV 測定を行った結果では、電極反応を示す Butler-Volmer の直線の関係が得られているが、その開始地点で電流密度が極端に振れていることから、リーク電流が大きく寄与すると示唆される。また、オーム損から電解質のバルク導電率を算出すると $3.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ となり、交流測定値と 4 倍程度の違いとなった。以上のことから、局所測定用セルには問題があるものの、室温における局所測定は概ね成功していることがわかる。一粒子を規定した直接計

測を行い、ナノオーダーにおける物性情報の抽出が可能であることが示唆されたため、電極反応を観測するための高温、酸素分圧調整下での測定に移行した。

表 3 は、高温における局所測定用セルを作製するに当たり、バルク試料のモデル作成の結果から概算したものであり、電解質抵抗や電極反応抵抗に関して検出可能な抵抗値の範囲をほぼ満たしている

ことがわかる。これより実際の実験を行った。図 5 は高温・雰囲気制御用 SPM により (C)Si/YSZ/Ag 粒子の試料を用いた CITS 測定結果である。(a) の形状像から Ag 粒子を同定でき、(b) の電流像からは YSZ と Ag 薄膜の界面を特定した。このうち一粒子上で定点測定を試みたが、電流・電圧特性の有意な結果は得られず、他の電解質を用いた場合も同様であった。LSGM は熱処理による結晶性が不十分であり、 700°C 以上の高温での耐性を有する導電性基板の作製によって熱処理温度を上げる必要がある。GDC や YSZ は横方向での電解質膜厚の制御が不十分であったため、より対極と粒子の距離を近づけることで観測が可能となる。酸素分圧の調整について、昇温時は真空下では測定の際の高さを変更するピエゾ素子にヒーターからの伝導伝熱を十分抑制することで制御の範囲内であった一方、酸素分圧を上げた際は電極表面あるいはピエゾ素子をふくむ装置全体に対流伝熱が生じ探針が影響を受けた可能性がある。したがって排気量と昇温の調整を慎重に行うことが重要である。

6. 結言 本研究では SOFC の電極反応に着目し、一粒子を対象とした SPM による局所電気化学測定手法の構築を行った。SPM の装置設計、抵抗値の範囲決定、電解質の抵抗成分の定量化、試料構造の最適化等、測定に関わる諸条件を精密に制御し、室温・大気中における局所測定を可能とした。今後は高温時の SPM 装置をより正確に制御し、局所測定を可能にする諸条件の明確化が必要である。

参考文献

[1] K.V.Hahsen et al., J. Electrochem. Soc., 162(10) F1165 (2015).

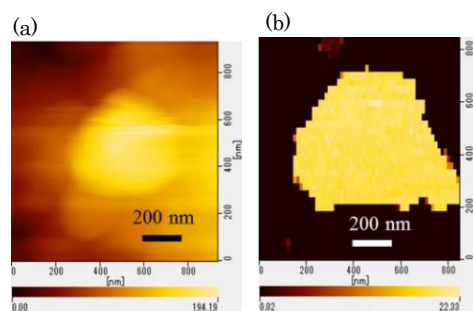


図 3 (A) LSCF/GDC/Ag 電極の CITS 測定結果 (a) 形状像 (b) 電流像

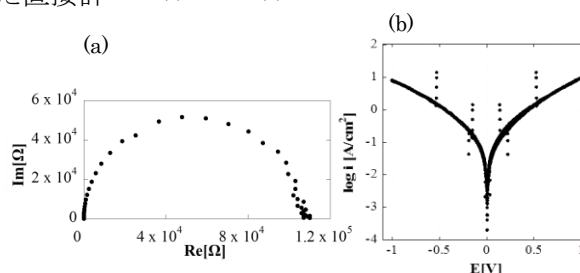


図 4 (A) LSCF/GDC/Ag 電極の (a) インピーダンス、(b) CV 測定結果

表 3 300°C における局所測定結果の予測値 (Ω)

	電解質抵抗	電極反応抵抗	
GDC	1.5×10^7	1.1×10^{11}	1.2×10^{12}
YSZ	4.8×10^{10}	-	
LSGM	1.8×10^7	1.2×10^{12}	

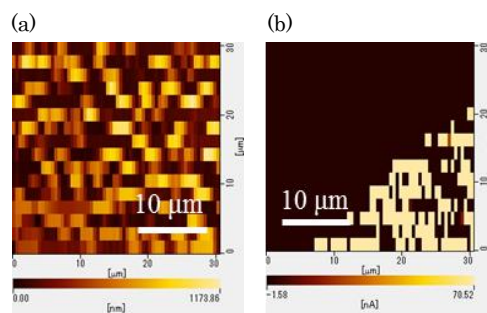


図 5 (C) Si/YSZ/Ag の CITS 測定結果 (a) 形状像 (b) 電流像